

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/165368 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/02 (2006.01) C09J 4/06 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) C09J 133/04 (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063607
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 28 日(28.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-118653 2011 年 5 月 27 日(27.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鹿野 和典 (SHIKANO Kazunori) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 齋藤 岳史 (SAITO Takeshi) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 園田 吉隆, 外(SONODA Yoshitaka et al.); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号

新宿三井ビル 3 4 階 園田・小林特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着シート

(57) Abstract: [Problem] To provide a pressure-sensitive adhesive sheet whereby the occurrence of foaming from a pressure-sensitive adhesive and melting of the base material will not occur even under high-temperature conditions. [Solution] Provided is a pressure-sensitive adhesive sheet comprising a base material comprising an optically transparent polyimide film and a light-curable pressure-sensitive adhesive layer laminated onto one side of the base material, wherein the pressure-sensitive adhesive constituting the light-curable pressure-sensitive adhesive layer contains a (meth)acrylic acid ester copolymer (A), a photopolymerizable compound (B), a multi-functional isocyanate curing agent (C), and a photopolymerization initiator (D), the (meth)acrylic acid ester copolymer (A) having a weight-average molecular weight of 1,000,000-2,000,000 and being either a copolymer of a (meth)acrylic acid ester monomer or a copolymer of a (meth)acrylic acid ester monomer and vinyl compound monomer.

(57) 要約: 【課題】 高温条件下においても粘着剤からの気泡の発生や基材の溶融が生じない粘着シートの提供。【解決手段】 光透過性のポリイミドフィルムからなる基材と、該基材の片面に積層された光硬化型粘着剤層と、からなる粘着シートであって、光硬化型粘着剤層を構成する粘着剤が、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と光重合性化合物(B)と多官能イソシアネート硬化剤(C)と光重合開始剤(D)を含有し、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)は、重量平均分子量が100万~200万であり、(メタ)アクリル酸エステル単量体の共重合体、又は、(メタ)アクリル酸エステル単量体とビニル化合物単量体との共重合体のいずれか一方である粘着シートを提供する。

WO 2012/165368 A1

明 細 書

発明の名称：粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、電子部品の製造に用いられる粘着シートに関する。

背景技術

[0002] 半導体ウエハは、通常、回路を形成した後に粘着シートを貼合してから、素子小片への切断（ダイシング）、洗浄、乾燥、粘着シートの延伸（エキスパンディング）、粘着シートからの素子小片の剥離（ピックアップ）、マウンティングなどの各工程へ配される。

[0003] 粘着シートとして、紫外線及び／又は電子線などの活性光線に対し透過性を有する基材上に、紫外線等により重合硬化反応をする粘着剤層を塗布したものがある。この粘着シートでは、紫外線等を粘着剤層に照射し、粘着剤層を重合硬化させて粘着力を低下させた後、粘着シートから被着体を容易に剥離することができる。

[0004] このような粘着シートとして、特許文献1および特許文献2には、例えば活性光線によって三次元網状化しうる、分子内に光重合性不飽和二重結合を有する化合物（多官能性オリゴマー）を含有してなる粘着剤を基材面に塗布した粘着シートが開示されている。

またこのような粘着シートにおいては、引用文献3又は4に記載されるように、粘着シートの保持力、ピックアップ時の剥離性や耐リフロー性などのバランスは非常に重要な要素である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭60－196956号公報

特許文献2：特開昭60－223139号公報

特許文献3：特開2011－40763号公報

特許文献4：再公表WO2008／015759

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 半導体ウエハの製造工程では、例えば260℃といった高温の条件下に粘着シートがおかれる場合がある（例えば、リフロー工程）。高温条件下では、揮発した成分が粘着剤層に気泡を形成したり、基材が溶融したりする場合がある。粘着剤層に気泡が発生したり、基材が溶融したりすると、光照射によって粘着剤層の粘着力を十分に低下させられず、被着体を粘着シートから剥離することが困難になる。

[0007] そこで、本発明は、高温条件下においても粘着剤からの気泡の発生や基材の溶融が生じない粘着シートを提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題解決のため、本発明は、基材と、該基材の片面に積層された光硬化型粘着剤層と、からなる粘着シートであって、光硬化型粘着剤層を構成する粘着剤が、（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）と光重合性化合物（B）と多官能イソシアネート硬化剤（C）と光重合開始剤（D）を含有し、（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）が、重量平均分子量100万～200万の、（メタ）アクリル酸エステル単量体の共重合体、又は、（メタ）アクリル酸エステル単量体とビニル化合物単量体との共重合体のいずれか一方である粘着シートを提供する。

この粘着シートは、（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）の成分として揮発し易い低分子量成分（重合平均分子量が100万未満の成分）を含まないため、高温条件下においても粘着剤から気泡が発生し難い。

[0009] この粘着シートにおいて、多官能イソシアネート硬化剤（C）は3官能以上のイソシアネート基を有し、その配合量が（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）100質量部に対し、1～5質量部であることが好ましい。

また、光重合性化合物（B）はビスフェノールA型エポキシアクリレートであることが好ましく、前記基材は光透過性のポリイミドフィルムであることが好適である。

発明の効果

[0010] 本発明により、高温条件下においても粘着剤からの気泡の発生や基材の溶融が生じない粘着シートが提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための好適な形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0012] 本発明に係る粘着シートは、基材と、該基材の片面に積層された光硬化型粘着剤層と、からなる。

[0013] 基材は、紫外線及び／又は電子線などの活性光線（以下、単に「光」ともいう）に対して透過性を有し、260℃程度の高温条件下でも溶融しない耐熱性を備える材料からなる。材料としては、例えばポリイミドが挙げられ、全光線透過率が80%以上である透明ポリイミドフィルムが好適に用いられる。

[0014] 基材の厚さは10～150μm、好ましくは20～100μmである。基材の厚さをこの範囲にすることにより良好なハンドリング性を得ることができる。

[0015] 粘着剤層

光硬化型粘着剤層は、（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）と光重合性化合物（B）と多官能イソシアネート硬化剤（C）と光重合開始剤（D）を含有してなる粘着剤によって形成できる。

[0016] （メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）は、（メタ）アクリル酸エステルの単量体のみの共重合体、又は、（メタ）アクリル酸エステルの単量体とビニル化合物単量体との共重合体であることが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）は、重合平均分子量（Mw）が100万以上200万以下であることが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）の成分として揮発し易い低分子量成分（重合平均分子量が100万未満の成分）を含まないことにより、高温条件下における粘着剤からの気泡発生

を防止できる。

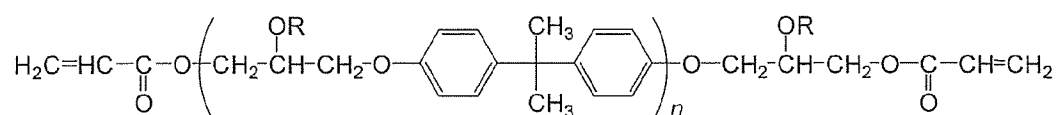
また、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の重合平均分子量(M_w)を200万以下とすることにより十分な粘着性を得ることができる。

[0017] (メタ)アクリル酸エステルの単量体としては、例えばブチル(メタ)アクリレート、2-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシメチル(メタ)アクリレート、エトキシ-n-プロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0018] (メタ)アクリル酸エステル単量体に共重合可能なビニル化合物単量体としては、酢酸ビニル、ビニルアルコール、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、アクリルアミドN-グリコール酸、ケイ皮酸などが挙げられる。

[0019] 光重合性化合物(B)は、下記一般式で示されるビスフェノールA型エポキシアクリレートが用いることが好ましい。

[0020] [化1]



(式中、Rは、水素原子あるいは(メタ)アクリレート基を表す。nは1以上の整数を表す。)

[0021] 光重合性化合物(B)には、高温条件下での気泡発生を抑制するため、エポキシアクリレートを用いることが好ましい。例えば、ウレタンアクリレートの場合、加熱時に気泡が発生するおそれがある。

[0022] 光重合性化合物(B)は、3~4官能アクリレートであることが好ましい。3官能未満であると、光照射後の被着体との剥離性が低下する傾向がある。一方、5官能以上であると光照射後、被着体の剥離時に粘着剤層の割れが発生する傾向がある。

[0023] また、光重合性化合物(B)は、分子量が1000~2000であることが好ましい。分子量が1000未満では、被着体の剥離時に粘着剤層の割れが発生する傾向がある。一方、分子量が2000よりも大きいと、被着体との剥離性が低下する傾向がある。

[0024] 光重合性化合物(B)の配合量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部に対して20~200質量部とすることが好ましい。配合量が20質量部未満であるとピックアップ性が低下する傾向がある。一方、配合量が200質量部を超えるとダイシング工程で粘着剤層の掻き上げが生じ、掻き上げられた粘着剤層がピックアップ工程での精度低下を引き起こすおそれがある。

[0025] 多官能イソシアネート硬化剤(C)には、芳香族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネート等の三量体(3官能)が用いることが好ましい。また、これらのジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュレット体及びイソシアヌレート環を有する三量体等(3官能)も好適に用いられる。官能基数が多過ぎると粘着力が低くなりすぎるおそれがある。

[0026] 芳香族ジイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0027] 脂環族ジイソシアネートとしては、例えばイソホロンジイソシアネート、メチレンビス（４－シクロヘキシルイソシアネート）などが挙げられる。

[0028] 脂肪族ジイソシアネートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0029] 多官能イソシアネート硬化剤（Ｃ）の配合量は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（Ａ）１００質量部に対して１質量部以上５質量部以下とすることが好ましい。配合量が多すぎると高温条件下で気泡が発生し易くなる。

[0030] 光重合開始剤（Ｄ）としては、２６０℃程度の高温条件下でも揮発しないものが好適に用いられる。

具体的には、例えば、２－ヒドロキシ－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン（チバ・ジャパン社製、製品名Darocur 1173）、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニルケトン（チバ・ジャパン社製、製品名Irgacure 184）、１－〔４－（ヒドロキシエトキシ）－フェニル〕－２－ヒドロキシ－２メチル－１－プロパン－１－オン（チバ・ジャパン社製、製品名Irgacure 2959）、２－ヒドロキシ－１－〔４－〔４－（２－ヒドロキシ－２メチルプロピオニル）－ベンジル〕－フェニル〕－２メチルプロパン－１－オン（チバ・ジャパン社製、製品名Irgacure 127）などが挙げられる。

[0031] 光重合開始剤（Ｄ）の配合量は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（Ａ）１００質量部に対して０．１～２０質量部とすることが好ましい。配合量が０．１質量部未満であると、光照射後の被着体との剥離性が低下する傾向がある。一方、配合量が１００質量部よりを超えると、粘着剤層表面へのブリードアウトにより汚染の要因となる。

[0032] 粘着剤には剥離性を付与する材料として、例えばシリコーン重合体を配合してもよい。シリコーン重合体は、（メタ）アクリル単量体とポリジメチルシロキサン結合の末端にビニル基を有するシリコーン系マクロモノマの重合物であり、ポリジメチルシロキサン結合の末端にビニル基を有する単量体由来する単量体単位を有するものである。

- [0033] (メタ) アクリル単量体としては、アルキル (メタ) アクリレート、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、変性ヒドロキシ (メタ) アクリレート及び (メタ) アクリル酸がある。
- [0034] アルキル (メタ) アクリレートとしては、例えばメチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート及びヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートがある。
- [0035] ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートとしては、例えばヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、及びヒドロキシブチル (メタ) アクリレートがある。
- [0036] 変性ヒドロキシ (メタ) アクリレートとしては、例えばエチレンオキシド変性ヒドロキシ (メタ) アクリレート及びラクトン変性ヒドロキシ (メタ) アクリレートがある。
- [0037] シリコーン系マクロモノマは、ポリジメチルシロキサン結合の末端が (メタ) アクリロイル基又はスチリル基等のビニル基となっている化合物が好ましい。
- [0038] シリコーン重合体は、より具体的には、反応性を有するヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、変性ヒドロキシ (メタ) アクリレート及びビニル基を少なくとも一つ有するシリコーン重合体を用いられる。これらを用いると、ピックアップ工程において、パーティクルと呼ばれる微小な糊残りの発生を防止でき、粘着シートと接着剤半硬化層を積層した際であっても、シリコーン重合体の接着剤半硬化層へのマイグレーションを防止できる。
- [0039] シリコーン重合体のシリコーン系マクロモノマ単位の割合は、シリコーン重合体 100 質量部中、15～50 質量部以下が好ましい。この割合が少なくなると、光照射後の被着体との剥離性が低下する傾向がある。一方、この

割合が多くなると、粘着剤表面へのブリードアウトにより汚染の要因となる。

[0040] シリコン重合体の配合量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A) 100質量部に対して0.1~20質量部とすることが好ましい。配合量が0.1質量部未満であると、光照射後の被着体との剥離性が低下する傾向がある。一方、配合量が20質量部よりを超えると、初期の粘着力が不足する。

[0041] 粘着剤層の厚さは1~100 μ m、好ましくは2~40 μ mである。粘着剤層が厚過ぎると粘着力が高くなり過ぎ、剥離性が低下する。また、粘着剤層が薄過ぎると粘着力が低くなり過ぎる場合がある。

実施例

[0042] <実施例1>

粘着剤を「表1」に示す配合に従って調製した。粘着剤をPETセパレーターフィルム上に乾燥後の粘着剤層の厚みが10 μ mとなるようにコンマコーターを用いて塗工し、100℃で3分間乾燥後、25 μ mの基材に積層して粘着シートを得た。

基材には、紫外線透過性透明ポリイミドフィルム(三菱ガスフィルム社、ネオプリムL-3430、全光線透過率90%)を用いた。

[0043] 分子量のGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)測定は以下の条件で行った。

装置名: HLC-8120GPC(東ソー社製)

カラム: TSK Guard HZ-L1本とHZM-N3本を直列

温度: 40℃

検出: 示差屈折率

溶媒: テトラヒドロフラン

濃度: 0.2質量/体積%

検量線: 標準ポリスチレン(PS)(Varian社製)を用いて作成し、分子量はPS換算値で表した。

[0044] [表1]

		実施例							比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
粘着剤層	(メタ)アクリル酸エステル共重合体	A-1											
		A-2	100	100	100	100		100	100			100	
		A-3					100				100		
		A-4											100
	光重合性化合物	B-1	80	80		80	80	80	80	80	80	80	80
	光重合性化合物	B-2			80								
	多官能イソシアネート硬化剤	C-1	1	2	3	5	2			0	3	6	3
	多官能イソシアネート硬化剤	C-2						3					
	多官能イソシアネート硬化剤	C-3							3				
	光重合開始剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
基材	紫外線透過性PI	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	紫外線非透過性PI									○			
	PO										○		
	耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
評価	揮発性	◎	◎	○	○	◎	○	◎	×	◎	×	◎	◎
	剥離性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	×	◎
	粘着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	×

[0045] 表中に記載した（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）、光重合性化合物（B）、多官能イソシアネート硬化剤（C）、光重合開始剤（D）、基材には、以下のものを用いた。

[（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）]

（A）－１：重量平均分子量５０万の共重合体からなり、乳化重合により得られる自社重合品。

（A）－２：重量平均分子量１００万の共重合体であり乳化重合より得られる市販品（日本ゼオン社製アクリルゴムAR53L；エチルアクリレート５４％、ブチルアクリレート１９％、メトキシエチルアクリレート２４％の共重合体）。

（A）－３：重量平均分子量１５０万の共重合体からなり、乳化重合により得られる自社重合品。

（A）－４：重量平均分子量２５０万の共重合体からなり、乳化重合により得られる自社重合品。

[0046] [光重合性化合物（B）]

（B）－１：ビスA型エポキシアクリレート。４官能アクリレートであり、分子量１０００の市販品（昭和電工社製、製品名リポキシPX-390HT）。

（B）－２：ウレタンアクリレート：。ウレタンアクリレートオリゴマと多官能（メタ）アクリレートからなる。ウレタンアクリレートオリゴマは、イソホロンジイソシアネートの三量体のイソシアネートに、ジペタエリスリトールペンタアクリレートを主成分とする水酸基含有アクリレートを反応させたものである。多官能（メタ）アクリレートは、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを主成分とし、ウレタンアクリレートオリゴマが７５％、多官能（メタ）アクリレートが２５％である。ウレタンアクリレートオリゴマは、重量平均分子量１０００００、分散度１０．７でビニル基の数が１５個である（根上工業社製、製品名UN-905）。

[0047] [多官能イソシアネート硬化剤（C）]

(C) - 1 : トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体である3官能イソシアネート（日本ポリウレタン社製、製品名コロネートL-45E）。

(C) - 2 : トリレンジイソシアネート（2官能イソシアネート）。

(C) - 3 : 5官能イソシアネート自社合成品。

[0048] [光重合開始剤 (D)]

チバ・ジャパン社製、製品名Irgacure 127 ; 2-ヒドロキシ-1- {4- [4- (2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル) -ベンジル] -フェニル} -2-メチルプロパン-1-オン。

[0049] [基材]

紫外線透過性PI : 三菱ガスフィルム社製ポリイミドフィルム、ネオプリムL-3430。

紫外線非透過性PI : 東レデュポン社製ポリイミドフィルム、カプトン100H。

PO : エチレン-メタアクリル酸-メタアクリル酸アルキルエステル共重合体のZn塩を主成分とするアイオノマ樹脂（三井・デュポンケミカル社製、ハイミラン1855）からなるフィルム。融点96℃、JIS K7210に従って温度210℃で測定したMFR値1.5g/10分。

[0050] 作成した粘着シートについて以下の評価を行った。

[0051] (1) 耐熱性

260℃のホットプレート上で2分間粘着シートを加熱し、基材フィルムの寸法安定性を以下の基準で評価した。

◎ (優) : 基材フィルムの収縮率が3%以下であり、溶融しない。

○ (良) : 基材フィルムの収縮率が3%以上5%以下。

× (不可) : 基材フィルムの収縮率が5%以上。

[0052] (2) 揮発性

粘着シートをガラスに貼り合わせ、2kgローラの1往復で圧着した後、粘着シートがホットプレートに直に接するように設置し、260℃のホット

プレート上で2分間粘着シートを加熱し、気泡の発生程度を観察した。

- ◎（優）：気泡が1つ以下。
- （良）：気泡が2つ以上3つ以下。
- ×（不可）：気泡が4つ以上。

[0053] （3）剥離性

粘着シートをガラスに貼り合わせ、2 kg ローラの1往復で圧着した後、粘着シートがホットプレートに直に接するように設置し、260℃のホットプレート上で2分間粘着シートを加熱した。基材フィルム側から150 mJ / cm²の紫外線を照射した後、引張り速度300 mm / 分の条件で粘着力を測定し、以下の基準により評価した。

- ◎（優）：粘着力が1.0 N / 20 mm以下。
- （良）：粘着力が1.0 N / 20 mm以上2.0 N / 20 mm以下。
- ×（不可）：粘着力が2.0 N / 20 mm以上。

[0054] （4）粘着性

粘着シートをガラスに貼り合わせ、2 kg ローラの1往復で圧着した後、引張り速度300 mm / 分の条件で粘着力を測定し、以下の基準により評価した。

- ◎（優）：粘着力が0.5 N / 20 mm以上。
- （良）：粘着力が0.1 N / 20 mm以上0.5 N / 20 mm以下。
- ×（不可）：粘着力が0.1 N / 20 mm以下。

[0055] 評価結果を「表1」に示す。耐熱性、揮発性及び剥離性のいずれの評価項目においても、優の評価が得られた。

[0056] <実施例2～7>

「表1」に示すように粘着剤の配合を変更した以外は、実施例1と同様にして粘着シートを作成し、評価を行った。結果を「表1」に示す。

[0057] <比較例1、4、5>

「表1」に示すように粘着剤層の配合を変更した以外は、実施例1と同様にして粘着シートを作成し、評価を行った。結果を「表1」に示す。

[0058] ＜比較例 2、3＞

比較例 2 及び 3 では、基材フィルムにそれぞれ「紫外線非透過性透明 P I」と「P O」を用い、かつ、イソシアネート硬化剤（C）の配合量を「表 1」に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを作成し、評価を行った。結果を「表 1」に示す。

[0059] 本発明に係る粘着シートは、高温条件下においても粘着剤からの気泡の発生や基材の溶融が生じず、光照射によって粘着剤層の粘着力を十分に低下させて被着体を容易に剥離できる。従って、本発明に係る粘着シートは、加熱工程を含む半導体ウエハなどの電子部品の製造に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 光透過性のポリイミドフィルムからなる基材と、該基材の片面に積層された光硬化型粘着剤層と、からなる粘着シートであって、
- 光硬化型粘着剤層を構成する粘着剤が、（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）と光重合性化合物（B）と多官能イソシアネート硬化剤（C）と光重合開始剤（D）を含有し、
- （メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）は、重量平均分子量が100万～200万であり、（メタ）アクリル酸エステル単量体の共重合体、又は、（メタ）アクリル酸エステル単量体とビニル化合物単量体との共重合体のいずれか一方である粘着シート。
- [請求項2] 多官能イソシアネート硬化剤（C）が3官能以上のイソシアネート基を有し、その配合量が（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）100質量部に対し、1～5質量部である請求項1記載の粘着シート。
- [請求項3] 光重合性化合物（B）がビスフェノールA型エポキシアクリレートである請求項1又は2記載の粘着シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J4/06(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10, B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-053192 A (Nitto Denko Corp.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; paragraphs [0020], [0036], [0041] to [0042]; examples & WO 2010/024174 A1 & CN 102131878 A & TW 201026808 A	1-2 3
Y A	JP 2008-069185 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 March 2008 (27.03.2008), claims; paragraph [0043]; examples (Family: none)	1-2 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2012 (18.06.12)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063607

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-298579 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; paragraphs [0001], [0005], [0052], [0062], [0064]; examples (Family: none)	1-2 3
A	JP 10-054906 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 24 February 1998 (24.02.1998), paragraph [0033] (Family: none)	1-3
A	JP 2008-145366 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims; examples (Family: none)	1-3
P, A	WO 2011/077835 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; paragraph [0010] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i,
C09J4/06(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J1/00-201/10, B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-053192 A (日東電工株式会社) 2010.03.11, 【特許請求の範囲】、【0020】、【0036】、 【0041】 - 【0042】、【実施例】 & WO 2010/024174 A1 & CN 102131878 A & TW 201026808 A	1-2 3
Y A	JP 2008-069185 A (電気化学工業株式会社) 2008.03.27, 【特許請求の範囲】、【0043】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-2 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松原 宜史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

4 1 6 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2005-298579 A (東洋紡績株式会社) 2005. 10. 27, 【特許請求の範囲】、【0 0 0 1】、【0 0 0 5】、 【0 0 5 2】、【0 0 6 2】、【0 0 6 4】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-2 3
A	JP 10-054906 A (積水化学工業株式会社) 1998. 02. 24, 【0 0 3 3】 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2008-145366 A (東洋紡績株式会社) 2008. 06. 26, 【特許請求の範囲】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-3
P, A	WO 2011/077835 A1 (電気化学工業株式会社) 2011. 06. 30, 【請求の範囲】、【0 0 1 0】 (ファミリーなし)	1-3